講義ノート

統計力学 (I)

久保亮五（東大）

このノートは今秋東京大学理学部において大学院学生向に行われているものを久保研究室の大学院の方々の御協力によりまとめたものである。久保先生には一応閲読いただいているが文責は筆記担当者にあることをおことはりしておく。

I. Preliminaries

§1 Characteristic Function, Generating Function, Moments and Cumulants

random variable　ある物理量があつて、それが definite に value を realize せずに、唯確率的にしか realize するに過ぎないとき、この物理量のことを "randon variable" という。この講義では random variable を x 等のようにして表わし、それの realize する value を x' のように prime をつけて表わす。それは恰も Dirac の natation で observable を ξ で表わし、その eigenvalue を ξ' で表わすようなものである。

probability density　ある random variable x が $(x', x'+dx')$ にその value をとる確率を $p(x')dx'$ と表わすとき、$p(x')$ を "probability density" という。

Characteristic Eunction

$$\begin{aligned} C(\xi) &= \langle e^{i\xi x} \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x'} p(x')\,dx' \end{aligned} \tag{1・1}$$

を probality density $p(x')$ に対する "characteristic function" と言う。ここに

<……>

は expectation value を表わし、ξ は単なる数である。
上の定義から明らかな様に、特性函数は確率密度 $p(x')$ の Fourier transform に他ならない。
同様に、特性函数を確率密度 $p(x')$ の Laplace transform として定義することもできる：

$$L(z) = \langle e^{-zx} \rangle = \int e^{-zx'} p(x')\, dx' \tag{1・2}$$

以上では簡単の為に random variable x はその realize する value として continuous な value しか取らないと仮定して議論を進めたのであるが、x が discrete な値を取る時には、$p(x')$ が δ 函数を含むことを許せば、上の事柄はそのまま成立つ。
特に x' がある unit の整数倍である時には

$$C(\xi) = \sum_{x' \text{ integer}} e^{i\xi x'} p(x') = \sum u^{x'} p(x')$$

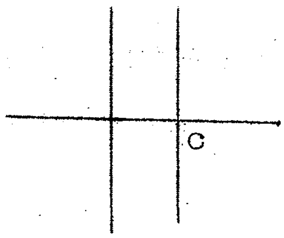
これを特に $G(u)$ と表わせば

$$G(u) = \langle u^{x} \rangle = \sum u^{x'} p(x') \tag{1・3}$$

即ち特性函数 $G(u)$ は u の power series であつて prob. density はその展開係数に他ならない。

特性函数 $C(\xi)$，$L(z)$，$G(u)$ が夫々与えられた時には、逆変換によつて prob. density を見出すことができる：

$$p(x') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi x'} C(\xi)\, d\xi \tag{1・4}$$



$$p(x') = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{zx'} L(z)\, dz \tag{1.5}$$

但し c は収束域の中にとる。

$$p(x') = \frac{1}{2\pi i} \oint G(u) \frac{du}{u^{x'+1}} \tag{1.6}$$

この意味で、特性函数を確率密度の母函数（Generating function)と言うこともある。

Moments

$$\mu_n = \langle x^n \rangle = \int x'^n p(x')\, dx' \qquad n : \text{integer} \tag{1.7}$$

を random variable x に関するn次の moment という。
すべての次数の moment が convergent であれば、特性函数 $C(\xi)$, $L(z)$ は夫々 $\xi = 0$, $z = 0$ のまわりで展開できて

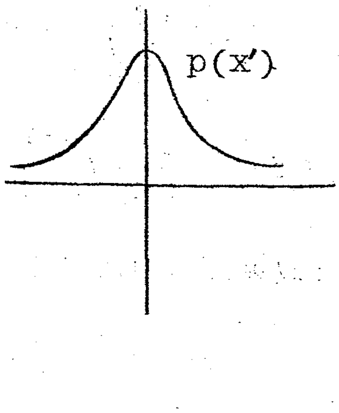
$$C(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \mu_n \tag{1.8}$$

$$L(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \mu_n \tag{1.9}$$

と表わすことができる。

すべての次数の moment が存在する時は、$|x'| \to \infty$ に伴つて $p(x')$ は x' の任意の次数の逆巾よりも早く 0 に収束する。
すべての次数の moment が存在する事は確率分布に対して課せられる可成り強い条件で必ずしもいつでも満されているとは限らないが、物理学の問題では多くの場合満されている。
この要請が満されない数学上有名な例は Cauchy's distribution

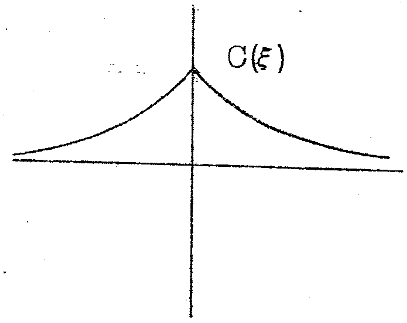
$$p(x') = \frac{a}{\pi(a^2 + x'^2)} \qquad a > 0$$



である。この今布は図の様な素直な形を持っているが、moment は μ_2 で既に発散してしまう。

特性函数は*)

$$C(\xi) = e^{-a|\xi|} \qquad a > 0$$



この函数は $\xi = 0$ でregular でなく、従つて $\xi = 0$ のまわりで ξ のpower series に展開することができない。

これに対してすべての次数のmoment が存在する分布の一つの例はGaussian distribution

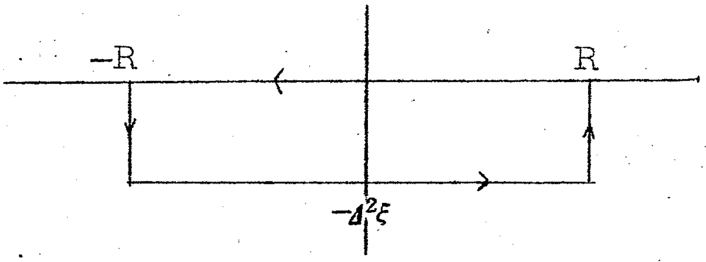
---

*)

$$C(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x' - \frac{x'^2}{2\Delta^2}} dx'$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\Delta^2}(x' - i\Delta^2\xi)^2 - \frac{\Delta^2}{2}\xi^2} dx'$$

$$= \frac{e^{-\frac{\Delta^2}{2}\xi^2}}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} \int_{-\infty - i\Delta^2\xi}^{\infty - i\Delta^2\xi} e^{-\frac{1}{2\Delta^2}y^2} dy$$



$\xi > 0$

$$0 = \oint_{\Box} = \int_{-R-i\Delta^2\xi}^{R-i\Delta^2\xi} - \int_{-R}^{R} + \int_{R-i\Delta^2\xi}^{R} + \int_{-R}^{-R-i\Delta^2\xi}$$

$$\int_{R-i\Delta^2\xi}^{R} e^{-\frac{1}{2\Delta^2}y^2} dy \longrightarrow 0 \quad (R \to \infty)$$

$$\int_{-R}^{-R-i\Delta^2\xi} e^{-\frac{1}{2\Delta^2}y^2} dy \longrightarrow 0 \quad (R \to \infty)$$

$$\therefore \lim_{R\to\infty} \int_{-R-i\Delta^2\xi}^{R-i\Delta^2\xi} e^{-\frac{1}{2\Delta^2}y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\Delta^2}y^2} dy = \sqrt{2\pi\Delta^2}$$

$$\therefore C(\xi) = e^{-\frac{\Delta^2}{2}\xi^2}$$

$$p(x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}}\, e^{-\frac{x'^2}{2\Delta^2}}$$

である。特性函数を計算すると

$$C(\xi) = e^{-\frac{\Delta^2}{2}\xi^2}$$

<u>Cumulants or Semi-invariants</u>

特性函数 $C(\xi)$ の log を

$$\log C(\xi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \lambda_n \tag{1.10}$$

のように ξ の power series で表わす時、展開係数 λ_n を n 次の Cumulant 或は semi-invariant という。

$$\mu_n = \langle x^n \rangle$$

にならつて

$$\lambda_n = \langle x^n \rangle_c \tag{1.11}$$

の様に表わすことにしよう。そうすると

$$C(\xi) = \exp\left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c\right] \tag{1.8'}$$

であるが、これを symbolical に

$$C(\xi) = \exp\langle e^{i\xi x} - 1 \rangle_c \tag{1.8''}$$

と表わすことも出来る。

moment と cumulant との間には当然関係がある。この関係は moment を cumulant で表わす方が簡単にできる。すでに分ることは

$$\langle x \rangle = \langle x \rangle_c$$
$$\langle x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_c + \langle x \rangle_c^2$$
$$\langle x^3 \rangle = \langle x^3 \rangle_c + 3\langle x \rangle_c \langle x^2 \rangle_c + \langle x \rangle_c^2 \qquad \text{etc}$$

これを逆にとくと

$$\begin{aligned}
\langle x\rangle_c &= \langle x\rangle \\
\langle x^2\rangle_c &= \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2 \\
\langle x^3\rangle_c &= \langle x^3\rangle - 3\langle x\rangle\langle x^2\rangle + 2\langle x\rangle^3 \\
\langle x^4\rangle_c &= \langle x^4\rangle - 4\langle x^3\rangle\langle x\rangle - 3\langle x^2\rangle^2 + 12\langle x^2\rangle\langle x\rangle^2 - 6\langle x\rangle^4 \quad \text{etc}
\end{aligned} \tag{1.12}$$

さて以上は唯1個のrandom variable の場合についての議論であつたが、次に2個以上のrandom variableの場合に拡張しよう。
n 個のrandom variable $x_1, x_2, \cdots x_n$ の set を vector として

$$(x_1, x_2, \cdots, x_n) = \tilde{x}$$

と表わし、それに応じて、n個のparameter $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n$ の set をやはり vector で表わして

$$(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_n) = \tilde{\xi}$$

とする時、n個のrandom variable $x_1, x_2, \cdots, x_n$ に対する特性函数は次のように定義される：

$$C(\xi) = \langle e^{i\widetilde{\xi x}}\rangle = \iint\cdots\int e^{i\sum_{j=1}^{n}\xi_j x_j'} p(x_1' x_2' \cdots x_n')\, dx_1' dx_2' \cdots dx_n' \tag{1.13}$$

ここで $p(x_1' x_2' \cdots x_n')$ は random variable $x_1, x_2, \cdots, x_n$ が夫々 $(x_1', x_1' + dx_1')$ $(x_2', x_2' + dx_2') \cdots (x_n', x_n' + dx_n')$ にその値を同時にとる確率であつてjoint probability と言われる。
更にmoment は

$$\langle x_1^{\nu_1}, x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n}\rangle$$

によつて定義される。$\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_n$ の set を vector として

$$(\nu_1, \nu_2, \cdots \nu_n) = \tilde{\nu}$$

と表わせば、上のmoment は ν-th moment ということができるだろう。
もしすべてのmoment が convergent ならば

$$C(\tilde{\xi}) = \sum_{\nu_1\nu_2\cdots\nu_n} \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_n)^{\nu_n}}{\nu_1!\ \nu_2!\ \cdots\ \nu_n!} \langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n} \rangle \qquad (1.13')$$

のように展開することができ更に

$$= \exp\Big[\sum{}'_{\nu_1=\nu_2=\cdots=\nu_n=0} \frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_n)^{\nu_n}}{\nu_1!\ \nu_2!\ \cdots\ \nu_n!} \langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n} \rangle_c\Big] \qquad (1.13'')$$

と表わせば $\langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n} \rangle_c$ は ν − th cumulant である。これは又 symbolical に

$$= \exp \langle e^{i\widetilde{\xi x}} - 1 \rangle_c \qquad (1.13''')$$

のように書くことができる。

多変数の場合、moment と cumulant の関係は一般には複雑であるが、各変数について高々 1 次の場合には割合簡単である。1 次以上のものを含む一般の場合は、実はこの簡単な関係の特殊な場合ともみられる。(1.13)式で $\nu_{j_1} = \nu_{j_2} = \cdots = \nu_{j_m} = 1$ 他のすべての ν は 0 であるとする。その時 $\xi_{j_1} \xi_{j_2} \cdots \xi_{j_m}$ の係数が moment $\langle x_{j_1} x_{j_2} \cdots x_{j_m} \rangle$ を与える。一方 (1.13″) 式の展開において $\xi_{j_1} \xi_{j_2} \cdots \xi_{j_m}$ の係数を求め、この 2 つを等置すれば変数 $x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots x_{j_m}$ に関する moment と cumulant の間の関係が得られる。その際 exp の argument になつている sum の中で、各 ν の中 1 つでも 2 以上であるような term は不要である。従つて

$$\exp[\sum (i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_n)^{\nu_n} \langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n} \rangle_c] \quad (\nu_i \text{ は } 0 \text{ or } 1)$$

exp を更に展開する時

$$1 + [\sum (\ )^{\nu_1}(\ )^{\nu_2}\cdots(\ )^{\nu_n}\langle\ \rangle] + \frac{1}{2}[\sum (\ )^{\nu_1}(\ )^{\nu_2}\cdots(\ )^{\nu_n}\langle\ \rangle]^2 + \cdots$$

となるが、これらの term の中で考慮しなければならないのは

$$(\ )^{\nu_1}(\ )^{\nu_2}\cdots(\ )^{\nu_n}.(\ )^{\nu_1'}(\ )^{\nu_2'}\cdots(\ )^{\nu_n'} \qquad (\nu_j \nu_j' = 0,\ j = 1, \cdots n)$$

のような cross term だけである。$\{(\ )^{\nu_1}(\ )^{\nu_2}\cdots(\ )^{\nu_n}\}^2$ のような term は

ξ^2が出てしまうからいけない。上の様な考慮から

$$\langle x_{j_1} x_{j_2} \cdots x_{j_m} \rangle = \sum_{\text{positive}} \prod^{\ell} \langle x_{j_{k_1}} x_{j_{k_2}} \cdots x_{j_{k_r}} \rangle_c \tag{1.14}$$

この右辺の意味は次の通りである。n 個の変数 $x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_m}$ を ℓ 個の group に分割する。そして夫々の group について cumulant arerage $\langle\ \rangle_c$ を作り、その product を作る。

次に m 個の変数を ℓ 個の group に分配する仕方にわたつて sum し、最後にあらゆる分割にわたつて sum する。

(1.14)式は一見面倒に思えるが、具体的な結果を書き下すことは難しくない。例えば

$$\langle x_1 \rangle = \langle x_1 \rangle_c$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x_1 x_2 \rangle_c + \langle x_1 \rangle_c \langle x_2 \rangle_c$$

$$\underset{\boxed{\circ\ \circ\ \circ}}{\langle x_1 x_2 x_3 \rangle} = \langle x_1 x_2 x_3 \rangle_c + \underset{\boxed{\circ|\circ\ \circ}}{\{\langle x_1 \rangle_c \langle x_2 x_3 \rangle_c + \langle x_2 \rangle_c \langle x_3 x_1 \rangle_c + \langle x_3 \rangle \langle x_1 x_2 \rangle_c\}} +$$

$$+ \underset{\boxed{\circ|\circ|\circ}}{\langle x_1 \rangle_c \langle x_2 \rangle_c \langle x_3 \rangle_c}$$

尚　式の下に書いた図は分割の仕方を示す。

$$\langle x_1 x_2 x_3 x_4 \rangle = \langle x_1 x_2 x_3 x_4 \rangle_c + \{\langle x_1 \rangle_c \langle x_2 x_3 x_4 \rangle_c + \cdots\}$$
$$+ \{\langle x_1 x_2 \rangle_c \langle x_3 x_4 \rangle_c + \cdots\}$$
$$+ \{\langle x_1 \rangle_c \langle x_2 \rangle_c \langle x_3 x_4 \rangle_c + \cdots\}$$
$$+ \langle x_1 \rangle_c \langle x_2 \rangle_c \langle x_3 \rangle_c \langle x_4 \rangle_c$$

$\{m\}_n = (x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_m})$　(n 個のものからえらんだ m 個のものの集合)

$\mu\{m\} = \langle x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_m} \rangle$

$\lambda\{r\} = \underbrace{\langle x \cdots\cdots x \rangle_c}_{r\text{個}}$　($\{r\}_m$ は m 個のものからえらんだ r 個のもの)

という notation を導入すれば、上に与えた moment と cumulant の間の関係は、

$$\mu\{m\} = \sum_{\sum_{j=1}^{l}\{r_j\}_m=\{m\}} \prod_{j=1}^{l} \lambda\{r_j\} \qquad (1.14')$$

逆にcumulant を moment で表わすのは面倒である。結果だけを与えれば

$$\lambda\{m\} = \sum_{r=1}^{m}(r-1)!\,(-1)^{r-1} \sum_{\sum_{r=1}^{r}\{\ell_s\}=\{m\}} \prod_{s=1}^{r} \mu\{\ell_s\} \qquad (1.15)$$

ここでは各変数について高々１次の場合に話を限つたが、一般の場合については E. Meeron J. Chem. Phys. 27 (1957), 67 Appendix を見よ。具体的には例えば

$$\langle x_1\rangle_c = \langle x_1\rangle$$

$$\langle x_1 x_2\rangle_c = \langle x_1 x_2\rangle - \langle x_1\rangle\langle x_2\rangle$$

$$\langle x_1 x_2 x_3\rangle_c = \langle x_1 x_2 x_3\rangle - \langle x_1\rangle\langle x_2 x_3\rangle - \langle x_2\rangle\langle x_3 x_1\rangle - \langle x_3\rangle\langle x_1 x_2\rangle - 2\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle\langle x_3\rangle$$

$$\begin{aligned}\langle x_1 x_2 x_3 x_4\rangle_c = \langle x_1 x_2 x_3 x_4\rangle &- \{\langle x_1\rangle\langle x_2 x_3 x_4\rangle + 3 \text{ other similar terms}\}\\ &- \{\langle x_1 x_2\rangle\langle x_3 x_4\rangle + 2 \text{ other similar terms}\}\\ &+ 2\{\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle\langle x_3 x_4\rangle + 5 \text{ other similar terms}\}\\ &- 6\langle x_1\rangle\langle x_2\rangle\langle x_3\rangle\langle x_4\rangle\end{aligned}$$

１変数についての moment と cumulant の間の関係として前に与えたものは、これらの特別の場合と見ることができる。

このような量cumulant を導入する利点は何であろうか、一般にmoments またはcumulants が分ると特性函数が分り、従つて確率分布が分るが、cumulant の方がmoment よりも簡単であることが多い。例えばGaussian distribution で

$$\langle x\rangle = \langle x\rangle_c = a \qquad \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2 = \langle x^2\rangle_c = \Delta^2$$

と置けば

$$C(\xi) = \exp\{ i\xi a - \frac{\xi^2}{2}\Delta^2 \}$$

であるからn＝∞までmoment は出る。一方cumulant は1次と2次しか出ない。

§2 Some Basic Theorems

cumulant に関しては色々 theorem があるが、その中で有用と思われるものをいくつかあげよう。

Theorem I.

n個のrandom variable $x_1, x_2, \cdots, x_n$ の中から選び出したm個のvariable $x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_n}$ に対するcumulant

$$< x_{j_1}^{\nu_{j_1}} x_{j_2}^{\nu_{j_2}} \cdots x_{j_n}^{\nu_{j_n}} >_c$$

について次の事が言える。即ちm個のvariable $x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_m}$ を互いに確率的に独立である2つ（以上）のsubsets に分けることができるならば

$$< x_{j_1}^{\nu_{j_1}} x_{j_2}^{\nu_{j_2}} \cdots x_{j_m}^{\nu_{j_m}} >_c = 0 \tag{2.1}$$

である。

Proof

$$C(\xi) = < e^{i\widetilde{\xi x}} > = < \exp\{ i \sum_{j=1}^{n} \xi_j x_j \} >$$

今の場合、変数 $x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_m}$ に関するcumulant が問題なのであるから、$\xi_{j_1}, \xi_{j_2}, \cdots, \xi_{j_m}$ 以外の凡ての ξ を0と置いても一般性を失なわない：

$$C(\xi) = < e^{i(\xi_{j_1} x_{j_1} + \xi_{j_2} x_{j_2} + \xi_{j_m} x_{j_m})} >$$

$x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_m}$ が夫々 m_1 個，m_2 個のelement を持つ2つのsubsset に分れ

$$\{m_1\} = (x_{k_1}, x_{k_2}, \cdots, x_{k_{m_1}})$$

$$\{m_2\} = (x_{\ell_1}, x_{\ell_2}, \cdots, x_{\ell_{m_2}})$$

$$\{m\}=\{m_1\}+\{m_2\}$$

且つsubsets 同志が確率的に独立ならば

$$=\langle e^{i(\xi_{k_1}x_{k_1}+\cdots)}\rangle\langle e^{i(\xi_{\ell_1}x_{\ell_1}+\cdots)}\rangle$$

$$=C_1(\tilde{\xi}_1)\,C_2(\tilde{\xi}_2)$$

cumulant の定義から明らかなように $C_1(\xi)$ の方から出るcumulant には x_{k_1}, $x_{k_2},\cdots,x_{k_{m_1}}$ しか含まれず、又 $C_2(\xi)$ の方から出る cumulant には $x_{\ell_1},x_{\ell_2},\cdots,x_{\ell_{m2}}$ しか含まれない。即ち、違つたsubset に属するxのまじり合いは起らない。ところが $\langle x_{j_1}^{\nu_{j_1}}x_{j_2}^{\nu_{j_2}}\cdots x_{j_m}^{\nu_{j_m}}\rangle_c$ では両者がまじり合つている。従つてこれは0でなければならない。

(q.e.d.)

上の事から直ちに、$x_{j_1},x_{j_2},\cdots,x_{j_m}$ の中1つでも他のものと確率的に独立なものが含まれていたらcumtlant が0になることが分る。即ち

Carollary_ 一つでも他の変数と確率的に独立なvariable を含むcumulant は0である。

更に一般に次の事が言える。

cumulant function $K(\tilde{\xi})$ を使つて、特性函数が

$$C(\tilde{\xi}) = e^{K(\tilde{\xi})}$$

のように書けている時、問題になつているn個のrandom variable が夫々 n_1個 n_2個からなる互いに確率的に独立な2つの subset に分れ

$$\{n\}=\{n_1\}+\{n_2\}$$

ならば、cumulant function も、夫々のsubset に属する変数 ξ (note: 本当はsubset に属しているのはrandom variable xの方である。正確には夫々のsubset に属する変数x と"couple"しているparameter ξ とでも言うべきであろう。簡単の為にこのように表現しておく) のみからなる2つの cumulant function に分れる:

$$K(\widetilde{\xi}) = K_1(\widetilde{\xi}_1) + K_2(\widetilde{\xi}_2) \tag{2.3}$$

x(t) が continuous parameter t で指定される random variable である時、特性汎函数 characteristic functional $C[\xi]$ は

$$C[\xi] = \langle \exp\{ i\int_a^b \xi(t)\, x(t)\, dt \}\rangle \tag{2.4}$$

によつて定義される。

<u>Theorem II.</u>

$$C[\xi] = \langle e^{i\int_a^b \xi(t) x(t)\, dt} \rangle = \exp\langle e^{i\int_a^b \xi(t) x(t)\, dt} - 1 \rangle_c$$

$$= \exp[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int_a^b dt_1 \cdots \int_a^b dt_n \langle x(t_1)x(t_2)\cdots x(t_n)\rangle_c \xi(t_1)\xi(t_2)\cdots\xi(t_n)]$$

$$= \exp[\sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_a^b a t_1 \int_a^{t_1} dt_2 \int\cdots\int_a^{t_{n-1}} dt_n \langle x(t_1)x(t_2)\cdots x(t_n)\rangle_c \xi(t_1)\xi(t_2)\cdots\xi(t_n)]$$

(2.5)

<u>Proof</u>

簡単の為に $Y(t) \equiv i\xi(t)\, x(t)$ と置くと

$$C[\xi] = \langle \exp\{ \int_a^b Y(t)\, dt \}\rangle$$

$$= \lim \langle e^{\Sigma Y(t_j)\,\delta t_j} \rangle$$

$$= \exp[\Sigma \frac{1}{\nu_1 !\, \nu_2 ! \cdots\cdots} \langle (Y(t_1)\,\delta t_1)^{\nu_1} (Y(t_2)\,\delta t_2)^{\nu_2} \cdots \rangle_c]$$

exp の中で、$\nu_1 = 2$ で他のすべての ν が 0 である term は

$$\langle Y(t_1)^2 \rangle_c\, \delta t_1^2$$

従つて、1つの ν だけが 2 であつて、他のすべての ν が 0 であるような term の和は

$$\sum_j \langle Y(t_j)^2 \rangle_c\, \delta t_j^2 \longrightarrow \int \langle Y(t)^2 \rangle_c dt \,.\, O(\delta t) \rightarrow 0$$

従つて 0 でないのは、ν が高々 1 次の term のみに限る。

1つのνだけが1であつて、他のすべてのνが0であるようなtermの和は

$$\sum_j \langle Y(t_j)\rangle_c \,\delta t_j \;\rightarrow\; \int \langle Y(t)\rangle_c \,dt$$

2つのνだけが1であつて、他のすべてのνが0であるようなtermの和は

$$\sum_{(j,k)} \langle Y(t_j)\,Y(t_k)\rangle_c \,\delta t_j\,\delta t_k = \frac{1}{2}\sum_j\sum_k \langle Y(t_j)\,Y(t_k)\rangle_c \,\delta t_j\,\delta t_k$$

$$\longrightarrow \frac{1}{2}\int dt_1 \int dt_2 \langle Y(t_1)\,Y(t_2)\rangle_c$$

以下同様

尚　証明すべき第1の等式から第2の等式への移行は摂動論でおなじみのものである。

(q.e.d.)

〔Note〕

$$\left.\frac{\partial C(\xi)}{i\,\partial\xi}\right|_{\xi=0} = \langle x\rangle$$

$$\left.\frac{\partial^2 C(\xi)}{i^2\,\partial\xi_1\,\partial\xi_2}\right|_{\xi_1=\xi_2=0} = \langle x_1 x_2\rangle$$

であつたが、ξがcontinuous parameter tの函数である時は、単なるderivativeではなくて、functional derivativeとなつて、

$$\frac{\delta^2 C[\xi]}{i^2\,\delta\xi(t_1)\,\delta\xi(t_2)} = \langle x(t_1)\,x(t_2)\rangle \qquad (2.6)$$

更に議論を進めて行くのに当つて、予め具体的な簡単な例を与えておくことは有益であろう。

partition function $\mathcal{Z}$は

$$\mathcal{Z} = \mathrm{tr}\ e^{-\beta\mathcal{H}} \qquad \text{(quantal)}$$

$$= \langle e^{-\beta\mathcal{H}}\rangle = \frac{\int\cdots\int e^{-\beta\mathcal{H}}\,d\Gamma}{\int\cdots\int d\Gamma} \qquad \text{(classical)} \qquad (2.7)$$

$$= e^{-\beta(F-F_0)}$$

で与えられる。ここに$\mathcal{H}$はHamiltonian で

$$\mathcal{H} = \sum_j \varepsilon_j + \sum_{(i,j)} v_{ij} \tag{2.8}$$

これらの ε_j , v_{ij} を夫々 random variable と見れば、Hamiltonian はそれらの和となつているわけである。

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$d\Gamma$ は phase space における volume element , F は Holmholz の free energy である。さて、$\beta = -i\xi$ としてみると、partition function は特性函数に他ならず、又、Helmholz の free energy は cumulant function の他ならない事が分る。
すなわち、free energy を求めるということは cumulant を求めることにほかならない。$< e^{-\beta\mathcal{H}} >$の展開は、$C(\xi)$ の展開と全く同じ様に β について行うことができて、free energy の、β に関する power series への展開を与える。
具体的な簡単な例として Ising model を考えよう。
Hamiltonian はよく知られたように

$$\mathcal{H} = -J \sum \sigma_i \sigma_j \tag{2.9}$$

ここに J は exchange integral , σ_i は +1 と −1 の値をとる。又 Ising spin は lattice の上に並んでいて、簡単の為に、exchange interaction は nearest neighbour の間にだけ働くものと仮定しよう。そうすると partition function は

$$\mathcal{Z} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\sigma_i = \pm 1} \exp\{\beta \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j\} \qquad \beta \equiv \frac{J}{kT}$$

$$= 2^N < \exp\{\beta \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j\} > \tag{2.10}$$

$$= \mathcal{Z}_0\, e^{-\beta(F-F_0)}$$

ここに$\mathcal{Z}_0$は$\beta=0$の時の$\mathcal{Z}$である。

exponentialの肩をβのpower seriesに展開したとするとcumulant expansionが得られる：

$$\left\langle \exp\{\beta \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j\} \right\rangle = \exp\left\langle \exp\{\beta \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j\} - 1 \right\rangle_c$$

$$= \exp\left[\beta \sum_{(i,j)} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_c + \frac{\beta^2}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{(k,l)} \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \rangle_c + \cdots\cdots\right] \tag{2.11}$$

更に簡単の為に$H=0$の場合を考える。

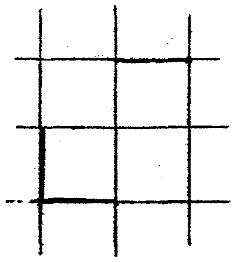
cumulant expansionにおける一般項は

$$\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l \cdots \rangle_c$$

のようにσが全部で偶数個含まるようなものである。

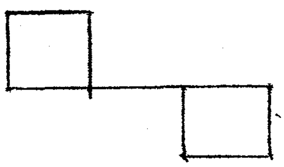
一般項の「構造」を理解するために次のような"diagram"を援用する。

一般項の中には偶数個のσが含まれ、その中2つづつがpairを作つているのであるから、2次元正方格子上の格子点に各σを配置し、pairを作つているσに対しては対応する格子点を"bond"でつなぐ。



まず$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \dfrac{1}{2^2} \sum_{\substack{\sigma_i=\pm 1 \\ \sigma_j=\pm 1}} \sigma_i \sigma_j = 0$

一般にあるσ_mが奇数個含まれていれば、そのような一般項は必ず消える。従つて例えばdiagram

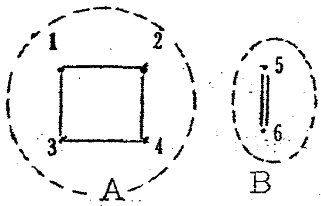


に対応するtermは消える。

残るものは、含まれるすべてのσ_mが偶数個のものばかりである。

尚 $\sigma_m^2,\ \sigma_m^4,\ \sigma_m^6,\cdots = 1$

次に如何なるbond でもつながれていない2つのparts に分れているような diagram を考える。例えば



このようなdia gram に対応するterm は 0 である事が次の様にしてわかる。上のdiagram に対応するterm は

$$< \sigma_1 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_3 \sigma_4 \sigma_4 \sigma_5 \sigma_5 \sigma_6 \sigma_6 >_C$$

⊔は band を表わす。$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$ は group A に属し、$\sigma_5,\ \sigma_6$ は group Bに属する。このようなdiagram が出るのは、もとに戻つて考えれば

$$<\exp\{\beta \sum_A \sigma_i\sigma_j + \beta\sum_B \sigma_i\sigma_j\}>$$

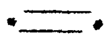
からである筈。何故ならgroup A に属するσ とgroup B に属するσ の間では pair を作つていないから。故に

$$= <e^{\beta\sum_A \sigma_i\sigma_j}><e^{\beta\sum_B\sigma_i\sigma_j}>$$

従つてgroup A に属するσ と，group B に属するσ との間の混り合いはない。即ち両者が混り合つたcumulant avarage は0である。

結局

1 次は　0

2 次は 

3 次は 

4 次は 

以上がfree energy の cumulant expansion or semi-invariant expansion である。

Heisenberg model の場合も essential には同じことである。

$$<\exp\{\beta\Sigma\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j\}> = \frac{\mathrm{Tr}\exp\{\beta\Sigma\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j\}}{\mathrm{Tr}\ 1} \tag{2.12}$$

この場合も cumulant expansion を行うことができる。

実際 Heisenberg は１９２８年に提出した強磁性体の理論で、free energy の $\frac{1}{kT}$の巾への展開を行つているし、又 Kirkwood は１９３８年 alloy の order-disorder の問題で、Heisenberg にならつて semi-invariant expansion を行つている。

尚 β による展開は勿論 high temperature expansion である。

さて β の高次の項をとると  のような項が必ず出てしまう。そのような diagram だけ拾つて sumup するとどうなるだろうか。一般に β による展開の収束性はよくない。phase change の点に近付けば近付く程悪くなる。上のような diagram の sum up によつて、この事態が改善されないであろうか。

このような期待は次の例からも当然であろう。imperfect gas の場合、partision function $\mathcal{Z}$ は

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 < e^{-\beta\sum_{(i,j)} v_{ij}} > \tag{2.13}$$

$$\mathcal{Z}_0 = \int\cdots\int e^{-\beta\sum_j \varepsilon_j} d\Gamma \tag{2.14}$$

Hamiltonian は $\mathcal{H} = \sum_j \varepsilon_j + \sum_{(ij)} v_{ij}$ であるから

$$\mathcal{Z} = \frac{\int\cdots\int e^{-\beta\sum_j\varepsilon_j} e^{-\beta\sum_{(ij)} v_{ij}} d\Gamma}{\int\cdots\int d\Gamma}$$

$$= \int\cdots\int e^{-\beta\sum_j\varepsilon_j} d\Gamma \cdot \frac{\int\cdots\int e^{-\beta\sum_{(ij)} v_{ij}} d\Gamma}{\int\cdots\int d\Gamma}$$

$$= \mathcal{Z}_0 < e^{-\beta\Sigma v_{ij}} >$$

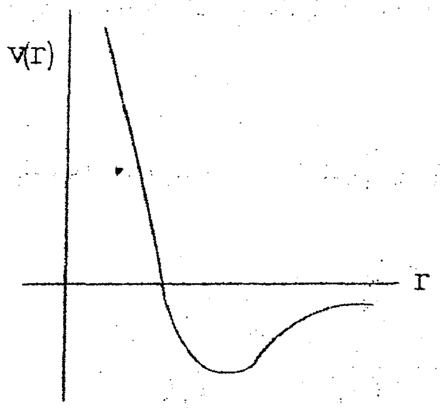
となつて、v_{ij} に関する average とみなすことができるのである。

$$= \mathcal{Z}_0 \, e^{K(\beta)}$$

exponential の肩を β に関して展開して

$$= \mathcal{Z}_0 \exp\left[-\beta \sum_{(i,j)} \langle v_{ij} \rangle + \cdots\right]$$

potential v_{ij} が適当なもの（例えば $\beta v \ll 1$）であると、このような展開が出来る。ところが実際には、potential は図の様なものである。



potential energy の minimum を与える点の付近では、v は kT に比べて小さいかも知れないが、斥力の効いて来る部分では v が kT に比べて小さいというわけにはいかない。従つて展開の収束性は悪い。ところが

のような diagram だけを拾つて sum up すると、この困難が除かれることが示される。この様に展開の収束性をよくするために、ある特定の type の diagram だけを拾つて sum up する事に対応して、cumulant expansion の rearrangement という事が問題になつてくるのである。次にこれについて述べよう。ここで取扱うのは rearrangment procedure の 1 例であつて、それは1 種の cluster expansion である。

まず cumulant expantion

$$\left\langle \exp\left\{ i \sum_j \xi_j x_j \right\} \right\rangle = \exp K(\xi)$$

$$= \exp\left[\frac{(i\xi_1)^{\nu_1}(i\xi_2)^{\nu_2}\cdots(i\xi_n)^{\nu_n}\cdots}{\nu_1!\,\nu_2!\cdots\nu_n!\cdots} \langle x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \cdots x_n^{\nu_n} \cdots \rangle_c \right]$$

の中で、ある特定の変数 x_1 だけを含むすべての term を先に集めてしまうこ

とができる。これを$K_1(x_j)$と書く。そうすると

$$\langle \exp\{ i\xi_j x_j \}\rangle = \exp K_1(x_j) \tag{2.15}$$

従つて1つの変数だけを含むterm を集めるとすると

$$\sum_j K_1(x_j)$$

を与える。次に特定の二つの変数例えばx_iとx_jだけを含むすべてのterm を集めて$K_2(x_i, x_j)$を得る。

$$\langle e^{i\xi_i x_i + i\xi_j x_j}\rangle = \exp[K_1(x_i) + K_1(x_j) + K_2(x_i, x_j)]$$

であるから

$$\exp K_2(x_i, x_j) = \frac{\exp\{ i\xi_i x_i + i\xi_j x_j \}\rangle}{\exp K_1(x_i)\cdot \exp K_1(x_j)} \tag{2.16}$$

以下同様にこの手続きを続けて

$$\langle \exp\{ i\sum_j \xi_j x_j \}\rangle = \exp[\sum_j K_1(x_j) + \sum_{(i,j)} K_2(x_i, x_j) + \cdots]$$

つまり、唯1個の変数だけを考える限りでは第1項まで取れば正確であり、2個の変数だけを考える限りでは第2項まで取れば正確である…というふうになつているのである。

$$\{N\} \equiv (x_1, x_2, \cdots, x_N)$$

$$\{n\}_N \equiv (x_{j_1}, x_{j_2}, \cdots, x_{j_n})$$

というnotation を導入すれば

$$\langle \exp\{ i\sum \xi_j x_j \}\rangle = \exp \sum_{n=1}^{N} \sum_{\{n\}_N} K_n(\{n\}_N) \tag{2.17}$$

このexpression は単なるrearrangement であるから、Nが有限であり、各K_nの収束性が保証されているならば、収束するわけである。しかし$N \to \infty$となると収束性が問題となる。実際phase change の起る様な場合には収束

しない。

上の議論をもう少し一般的な場合に拡張する。

ここに、N個のrandom variable から選び出したn個のvariable の函数 $U_n(\{n\}_N)$ の hierarchy があるとする。$U_n(\{n\}_N)$ としては、例えば、N個の particle からなる system の中でn個の particle の間の interaction

$$U(\{n\}_N) = \Sigma\ v_{ij}$$

— Σ はNの中のn個の particle の中のすべての pair に亘るものとする。— を考えればよい。その時

$$M_n(\{n\}_N) \equiv \langle e^{U_n(\{n\}_N)} \rangle \tag{2.18}$$

という量を導入して、これを"moment generating function"と呼ぼう。これは上から明らかな様に moment というよりはむしろ本質的に generating function (characteristic function) である。moment generating function

$$M(\{N\}) \equiv \langle e^{U(\{N\})} \rangle \tag{2.19}$$

Uが $\frac{1}{kT}$ を含んでいれば高温では $\frac{1}{kT}$ の巾に展開されるのであるが、しかし、ここで cluster expansion に rearrange して

$$= \exp\left[\sum_{n=1} \sum_{\{n\}_N} K_n(\{n\}_N)\right] \tag{2.20}$$

この $K_n(\{n\}_N)$ を、ここではかりに"cluster cumulant"と呼ぶことにする。K_n と M_n の間の関係を与える次の定理がある。

<u>Theorem III</u>

$$M(\{N\}) = \langle e^{U(\{N\})} \rangle$$

$$M(\{n\}_N) = \langle e^{U(\{n\}_N)} \rangle$$

が分つていれば cluster expansion の各 term km は

$$K_n(\{n\}_N)=\sum_{\iota=1}^{N}(-)^{n-\iota}\sum_{\{\ell\}_n}\log M_\iota(\{\ell\}_N) \tag{2.21}$$

或は

$$\exp K_n(\{n\}_N)=\frac{M_n(\{n\}_N)\,\Pi M_{n-2}(\{n-2\}_N)\cdots\cdots\Pi M_2(i,j)}{\Pi M_{n-1}(\{n-1\}_N)\,\Pi M_{n-3}(\{n-3\}_N)\cdots\Pi M_1(j)}$$

(for even n) (2.21′)

$$\exp K_n(\{n\}_N)=\frac{M_n(\{n\}_N)\,\Pi M_{n-2}(\{n-2\}_N)\cdots\cdots\Pi M_1(i)}{\Pi M_{n-1}(\{n-1\}_N\cdots\cdots\Pi M_2(i,j)}$$

(for odd n) (2.21″)

で与えられる。

Proof

数学的帰納法による。

n 個の変数の set に対しては (2.21) 式は既に成立つているとする。そこで (n+1) 個の変数の set を取つて考える。定義によつて

$$\log M_{n+1}(\{n+1\}_N)=\sum_{m=1}^{n+1}\sum_{\{m\}_{n+1}}K_m(\{m\}_N)$$

$$=\sum_{m=1}^{n}\sum_{\{m\}_{n+1}}K_m(\{m\}_N)+K_{n+1}(\{n+1\}_N) \tag{2.22}$$

(2.21) 式を上式に代入すると

$$K_{n+1}(\{n+1\}_N)=-\sum_{m=1}\sum_{\{m\}_{n+1}}(-)^{n-\iota}\sum_{\{\ell\}_m}\log M_\iota(\{\ell\}_N)+\log M_{n+1}(\{n+1\}_N) \tag{2.23}$$

右辺で各 term $M_\iota(\{\ell\}_N)$ は和の中に幾度も現れる。何回現われるか数えれば係数が分る。特定の $\{\ell\}_N$ に対して、この特定の ℓ 個の変数を含む subset $\{m\}_N$ は $m=\ell$, $\ell+1$, …, n の場合であり、しかもこの ℓ 個の変数を必ず含むものであるから、自由に選べるのは、残りの $m-\ell=0, 1, 2, \cdots, n-\ell$ 個だけである。従つて夫々の場合の選び方の数は $1, \binom{n+1-\ell}{1}, \binom{n+1-\ell}{2}, \cdots, \binom{n+1-\ell}{n-\ell}$.求める係数は

$$1-\binom{n+1-\ell}{1}+\binom{n+1-\ell}{2}+\cdots+(-)^{n-\iota}\binom{n+1-\ell}{n-\ell}$$

この和を求めるには

$$(1-x)^{n+1-\ell}=1-\binom{n+1-\ell}{1}x+\binom{n+1-\ell}{2}x^2+\cdots+(-1)^{n+1-\ell}\binom{n+1-\ell}{n+1-\ell}x^{n+1-\ell}$$

で x＝1 と置いて

$$(1-1)^{n+1-\ell}=1-\binom{n+1-\ell}{1}+\binom{n+1-\ell}{2}+\cdots+(-1)^{n-\ell}\binom{n+1-\ell}{n-\ell}+(-1)^{n+1-\ell} \tag{2.24}$$

従つて求める係数は $(1-1)^{n+1-\ell}-(-1)^{n+1-\ell}=(-)^{n-\ell}$

結局

$$\begin{aligned} K_{n+1}(\{n+1\}_N) &= -\sum_{\ell=1}(-1)^{n-\ell}\sum_{\{\ell\}_n}\log M_\ell(\{\ell\}_N)+\log M_{n+1}(\{n+1\}_N) \\ &= \sum_{\ell=1}^{n}(-1)^{n-\ell+1}\sum_{\{\ell\}_n}\log M_\ell(\{\ell\}_N)+\log M_{n+1}(\{n+1\}_N) \\ &= \sum_{\ell=1}^{n+1}(-1)^{n+1-\ell}\sum_{\{\ell\}_n}\log M_\ell(\{\ell\}_N) \end{aligned}$$

(q.e.d)

尚　$U_n(\{n\}_N)=i\sum_{j\in n}\xi_j x_j$ とすれば始めに扱つた場合になる。

上の Theorem を実際の統計力学の問題に応用する際には、物理的条件例えば volume → ∞ などによつて、もつと簡単になる事を付言して置く。Theorem I に対応して次の Theorem がある。

Theorem Ⅳ

set $\{n\}_N$ が確率的に独立（i,e 相関がない）な２つの subset $\{n'\}_N$ と $\{n''\}_N$ に分れる。即ち

$$\{n\}_N=\{n'\}_N+\{n''\}_N$$

となり

$$M_n(\{n\})=M_{n'}(\{n'\}_N)\cdot M_{n''}(\{n''\}_N)$$

ならば（むしろこのように、特性函数のような量が２つに分れる時、「相関がない」と定義するべきである）

$$K_n(\{n\}_N) \equiv K_{n'+n''}(\{n'+n''\}_N) = 0 \tag{2.27}$$

或はもつと一般的に

$$K_{m'+m''}(\{m'\}_{n'}+\{m''\}_{n''}) = 0 \tag{2.27'}$$

<u>Proof</u>

$$M_n(\{n\}_N) = M_{n'}(\{n'\}_N)\cdot M_{n''}(\{n''\}_N)$$
$$= \exp\Big[\sum_{m'=1}^{n'}\sum_{\{m'\}_{n'}} K_{m'}(\{m'\}_{n'})\Big]\cdot \exp\Big[\sum_{m''=1}^{n''}\sum_{\{m''\}_{n''}} K_{m''}(\{m''\}_{n''})\Big]$$

であるから、subset$\{m'\}_{n'}$ に属する変数と $\{m''\}_{n''}$ に属する変数とを両方共含んでいる。

$$K_{m'+m''}(\{m'\}_{n'}+\{m''\}_{n''})$$

のような term は来ようがない。

(q.e.d.)